

Record Display Form

Page 1 of 1

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

1991-039601

L1: Entry 5 of 6

File: DWPI

Dec 19, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1991-039601

DERWENT-WEEK: 199106

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Radiation resistant polybutadiene compsn. - contg. hindered amine e.g. tetrakis (2,2,6,6-tetra:methyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butane tetra:carboxylate

PRIORITY-DATA: 1989JP-0062989 (March 15, 1989)

[Search Selected](#)[Search All](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

[JP 02305834 A](#)

December 19, 1990

000

INT-CL (IPC): A61L 31/00; A61M 5/14; C08K 5/34; C08L 9/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02305834A

BASIC-ABSTRACT:

A radiation resistant polybutadiene compsn. is obtd. by making 100 pts. wt. of polybutadiene contain 0.01-2 pts. wt. of hindered amine.

Lubricant is compounded to the irradiation resistant polybutadiene compsn. The hindered amine has molecular wt. 700-10,000. The lubricant is satd. hydrocarbon type or amide type. Medical tools are formed from the irradiation resistant polybutadiene compsn. and sterilised by irradiation. The medical tools comprises a package contg. medical contg. liq., tools with a part to be contacted with medicine contg. liq. or liq. transfer tube.

USE/ADVANTAGE - The radiation resistant polybutadiene compsn. is used to dose medicine contg. liq. into a body or bags contg. liq. medicine, because it does not adsorb oil soluble medical components and can be sterilised by irradiation without causing deterioration, and is flexibility.

As the hindered amine, tetrakis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) -1,2,3,4-butane tetracarboxylate, etc. are cited. As the lubricant, polyethylene type wax is suitably used due to high resistance to the adsorption of medicines.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-305834

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月19日

C 08 L 9/00

A 61 L 31/00

A 61 M 5/14

C 08 K 5/3435

5/3492

3 6 5

KDM

C
Z

6971-4C

6971-4C

7603-4C

7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐放射線性ポリブタジエン組成物

⑯ 特 願 平1-62989

⑰ 出 願 平1(1989)3月15日

⑱ 発 明 者 齊 木 勝

山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1 テルモ株式
会社内

⑲ 発 明 者 笠 井 正 秋

山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1 テルモ株式
会社内

⑳ 出 願 人 テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 岩出 昌利

明 細 書

1. 発明の名称

耐放射線性ポリブタジエン組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリブタジエン100重量部にヒンダードアミン0.01〜2重量部を含有してなる耐放射線性ポリブタジエン組成物。
- (2) さらに滑剤が配合されてなる請求項1記載の耐放射線性ポリブタジエン組成物。
- (3) ヒンダードアミンの分子量が700〜10,000である請求項1または2に記載の耐放射線性ポリブタジエン組成物。
- (4) 滑剤が飽和炭化水素系またはアマイド系である請求項1ないし3のいずれかに記載の耐放射線性ポリブタジエン組成物。
- (5) 請求項1ないし4のいずれかに記載の耐放射線性ポリブタジエン組成物から成形され、放射線減弱された医療用器具。

(6) 薬剤を含む液体を収容してなる請求項5記載の医療用器具。

(7) 薬剤を含む液体と接触すべき部分を有してなる請求項5記載の医療用器具。

(8) 液体輸送用チューブである請求項7記載の医療用器具。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐放射線性ポリブタジエン組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ニトログリセリン等の薬剤の吸着が抑制された耐放射線性ポリブタジエン組成物に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

従来、輸液セットに代表される輸液回路の連結チューブには、柔軟性が要求されるため、軟質ポリ塩化ビニル樹脂製のものが汎用されている。しかしながら、軟質ポリ塩化ビニルは、ニトログリセリン、硝酸イソソルバイト、ジアゼパム等の脂溶性薬剤成分を吸着するので、実際の投与には問題が生ずる。

特開平2-305834(2)

題がある。ニトログリセリンについては、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂等が非吸着性の樹脂として知られているが、これらの樹脂はいずれも硬質材料であって、可塑性に欠けるため、輸液用のチューブとして使用することはできない。またニトログリセリンを吸着しない低密度ポリエチレン(LDPE)を内層とし、ニトログリセリンを吸着するが、柔軟でかつ低密度ポリエチレンとの接着性のよいエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を外層とする2層チューブが実用化されている。しかしながら、この2層チューブにおいては、内層の強度維持のために、LDPEの内厚を一定以上にする必要があるので、チューブの柔軟性は満足すべきものとはいえない。また低密度ポリエチレンと熱可塑性ポリスチレン系エラストマーのブレンド樹脂からなるチューブが提案されているが、このチューブにおいても、満足な柔軟性が得られず、又薬剤吸着の抑制という点においても不十分なものであった。

本発明は、上記の課題を解決するものであり、

接触すべき部分を有するものである。

本発明に使用されるポリブタジエンは、一般式 $(CH_2-CH=CH-CH_2)_n$ で表されるブタジエンの重合体であり、単量体の結合様式に応じ立体構造は、シス-1,4、トランス-1,4、および1,2構造に分けられ、後者にはさらにアイソタクチックとシンジオタクチックの立体異性が存在する。ブタジエンは極性基をほとんど持たないため、ニトログリセリン等の脂溶性薬剤成分を吸着しにくいという効果を有する。このため、薬剤を含有する液体を体内に投与するためのチューブや、内部に薬剤を含有する液体を収容したバック等の材料として好適に使用できる。また十分な柔軟性を有するために、チューブ等、その形状に変形を要するものの材料として特に好適に用いることができるが、これに限定されるものではない。ここでポリブタジエンとしてはシンジオタクチック1,2ポリブタジエンで1,2結合を90%以上含むものが、柔軟性と強度を兼ねそなえているため好ましい。又結晶化度は15~30%が好ましい。この範囲であ

ニトログリセリン等の薬剤の吸着がなく、可塑性に富み、かつ放射線照射による滅菌に適した医用材料を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成する本発明は、ポリブタジエン100重量部にヒンダードアミン0.01~2重量部を含有してなる耐放射線性ポリブタジエン組成物から構成される。

前記耐放射線性ポリブタジエン組成物には、さらに溶剤が配合されてなることが好ましい。

前記ヒンダードアミンの分子量は700~10,000であることが好ましい。

上記溶剤は飽和炭化水素系またはアマイド系であることが好ましい。

さらに上記の目的を達成するものは、前記耐放射線性ポリブタジエン組成物からなる医療用器具である。

前記医療用器具は内部に薬剤を含有する液体を収容しているものであってもよい。

前記医療用器具は具体的には薬剤を含む液体と

れば適度な融点を有するため加工性にすぐれる。

安定剤として用いられるヒンダードアミンは、ビペリシンの2位及び6位の炭素上のすべての水素が、炭化水素基主にメチル基で置換された構造をもつ。ヒンダードアミンとしては、公知のものが用いられるが、分子量700以上で、かつアミン含有量(ビペリジン窒素比率)が比較的大きいものが好ましい。分子量が700以下であると、ヒンダードアミンが溶出し毒性を生じる虞れがある。またアミン含有量が比較的大きいものは、少ない量で十分な効果を有するため毒性を生じるおそれが少ない。好適なヒンダードアミンの例としては、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、あるいはポリ〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕等が挙げられる。

これらの各成分の配合割合は、ポリブタジエン

特開平2-305834(3)

100重量部に対し、ヒンダードアミンが0.01〜2重量部であることが好ましい。0.01重量部以下では効果が十分発揮されず、2重量部を超えた場合は、それ以上の効果が期待できず、毒性を生じるおそれもあり実用的でない。

本発明の組成物には、他の付加的成分を添加することができる。付加的成分としては、通常用いられる、酸化防止剤、透明化剤、接剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、過酸化物、金属硫酸類等の分散剤、中和剤等が挙げられる。

酸化防止剤の例としては、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-トルエン、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンなどがあるが、これらは、 γ 線照射時の黄変の原因となるので少量添加が望ましい。

また、ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、ジ-（ジ-（ジ-ノニルフェニル）モノ-（*p*-ノニルフェニル）フォスファイト等は、酸化防止効果を有するとともに黄変

挙げられる。

滑剤は、チューブ表面にブリードされ、チューブのブロッキングを防止する機能を有する。滑剤の例としては、ポリエチレン系ワックスまたはアマイド系のものが、薬剤吸着に影響を与えず、かつ γ 線照射後の変色もないことから、好適に使用される。ここでポリエチレン系ワックスは薬剤吸着防止能が特に高いため特に好適に使用される。

また顔料としては、群青、シアニンブルー等のブルーイング剤が挙げられる。

本発明の医療用器具は、上記組成物をロール、押出機等の混練機で熔融混合し、射出成形、押出し成形等で医療用器具に成形することによって得られる。一般的にはポリブタジエンに各種添加物を配合し、ミキサー等の混合装置で混合した後、押出機で熔融混練してペレット化し、ペレットを用いて直接射出成形あるいは押出し成形し成形物に加工する。成形品は医療用器具に組立て、包装し、放射線滅菌に供する。放射線としては、好ましくはコバルト60線源による γ 線が用いられる。照射

改良効果をも有する。

透明化剤および接剤の例としては、ソルビトールとベンズアルデヒドの縮合物である1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール及びこの化合物のベンゼン環にメチル、エチル、*n*-ブチル、*i*-ブチルなどのアルキル基またはメトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基等が置換されたものがある。また、アルミニウム-*p*-*t*-ブチル-ベンゾエート、芳香族酸性リン酸エステル誘導体等がある。

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシ-ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等がある。

過酸化物の例としては、ベンゾイルパーオキシド、1,3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン等がある。

分散剤、中和剤としては、ステアリン酸のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム等の塩などが

量としては5メガラド以下、好ましくは0.5〜4メガラドであり、過度の照射は成形品の劣化をともたすので、避けることが好ましい。照射は真空中、窒素等の不活性気体中、または空気中のいずれでもよく、温度は80℃以下、好ましくは常温以下で行われる。

本発明によって得られる耐放射線性医療用器具の例としては特に液体搬送用チューブを挙げることができ、その他、注射筒、注射針の針茎、輸液・輸血セット、採血器具、輸液剤を収容した輸液バック等が挙げられるが、これに限定されるものではない。尚具体的には薬剤を含む液体と接触すべき部分を有するものであるときに本発明の組成物を使用する意味がある。

次に好適な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

シンジオタクチック1,2ポリブタジエン(商品名「JSR・RB810」日本合成ゴム社製)に、ヒンダードアミンとして(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン-1-イル)ジメチルアミン

ベリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート(商品名 MARK-LA-57、アデカ・アールガス化学社製)を重量比にして0.3%添加し、押出機にて外径3.3mm、内径2.1mmのチューブ(以下チューブ1という。)を作成した。

〔実施例2〕

(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートの代わりにポリ〔(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕(商品名 CHINASSOR8944 日本チバガイギー社製)を重量比にして0.3%添加する以外は実施例1と同様にして、実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ2という。)を得た。

〔実施例3〕

(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートの代わりにポリ〔(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,

2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕を重量比にして0.3%添加し、さらに滑剤として9-オクタデカンアミド〔 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 〕(商品名 ARN10.0 ライオンアクゾ社製)を、シンジオタクチック1,2ポリブタジエンに対する重量比にして0.5%添加し、実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ5という。)を得た。

〔比較例1〕

(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートを添加しない以外は、実施例1同様にして、実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ6という。)を得た。

以上6種類のチューブに対しては、大気雰囲気下において以下の条件にてγ線を照射した。

- ・線源…コバルト60
- ・照射量…2メガラド

〔比較例2〕

軟質ポリ塩化ビニルを材料として押出機にて実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ7という。)を得た。

特開平2-305834(4)

5-トリアジン-2,4-ジイル) (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕を重量比にして0.1%添加する以外は実施例1と同様にして、実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ3という。)を得た。

〔実施例4〕

シンジオタクチック1,2ポリブタジエンに(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートを重量比にして0.3%添加し、さらに滑剤としてペラフィンワックス(商品名 SP-0145 日本精糖社製)を、シンジオタクチック1,2ポリブタジエンに対する重量比にして0.5%添加し、実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ4という。)を得た。

〔実施例5〕

シンジオタクチック1,2ポリブタジエンにポリ〔(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,

〔比較例3〕

エチレン-酢酸ビニル共重合体を材料として押出機にて実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ8という。)を得た。

〔比較例4〕

スチレン系エラストマー(カリフレックスTR 1102 シエル化学社製)を材料として押出機にて実施例1と同サイズのチューブ(以下チューブ9という。)を得た。

このようにして得られた9種類のチューブに対し、以下の実験を行った。

① 薬剤吸着性実験

チューブ6を除く8種類のチューブの内面部分(10cm×10cm)に、50μg/mlのニトログリセリン溶液を10分間接触させ、ニトログリセリンの残存率を液体クロマトグラフィー機(島津社製)で定量し、算出した。表1にその結果を示す。

以下 余 白

特開平2-305834(5)

表1 ニトログリセリン残存率

	チューブ名	残存率	備考
実施例	1	90.9%	2Hrad γ 線照射品
	2	91.0%	
	3	90.8%	
	4	99.9%	
	5	88.8%	
比較例	7	29.4%	γ 線未照射品
	8	62.7%	
	9	62.4%	

表1から明らかなように、比較例に比べて本発明に係るチューブすべてが高い薬剤吸着抑制効果を示した。

② γ 線照射後の着色実験

各チューブの γ 照射後の着色程度を目視によって判定した。

その結果、チューブ6はかなり黄変していたが、チューブ1ないし5のいずれもがわずかに黄変しているだけであった。また経時的にチューブ1ないし5のいずれもが脱色する傾向を示した。

表2 溶出物実験

	チューブ名	$\Delta \text{KNaO}_4(\text{M})$	ΔpH
実施例	1	+0.32	+0.35
	2	+0.29	+0.36
	3	+0.35	+0.21
	4	+0.32	+0.25
	5	+0.31	+0.28
比較例	6	+0.27	+0.37
	7	+0.49	+0.41

表2に示されるように、本発明のチューブからの問題となる溶出量は極めて低レベルであることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明によって提供されるポリブタジエン組成物は極性をほとんど持たないため、ニトログリセリン等の脂溶性薬剤成分を吸着しにくいという効果を有する。このため薬剤を含有する液体を体内に投与するためのチューブや、内部に薬剤を含有する液体を収容したパック等の材料に好適に使用できる。また十分な柔軟性を有するために、チューブ等、その形状に変形を要するものの材料に特に好適に用いることができる。また安定剤とし

③ 内面ブロッキング性

クレンメにて各チューブの略中央部分を押圧し、24時間放置した後、クレンメを解除したところ、チューブ6は1分以上閉塞したままであった。一方本発明にかかるチューブ4、5はいずれもが即座に押圧前の形状に戻った。

④ 溶出物試験

各チューブから15gの小片を切り取り、蒸留水150mlで30分間煮沸した後、蒸留水を加えて150mlとし、これを試験液とした。

試験液10mlの中和に要する0.01N過マンガン酸カリウム(KMnO_4)の消費量および試験液のpHを測定した。表2に、コントロールとしての蒸留水の中和に要する消費量およびpHを基準値としたときの値を示す。また比較例2のPVC製チューブからも同サイズの小片を切り取り、同様の測定に供した。

以下 余 白

てヒンダードアミンを含有しているため、放射線を照射しても着色することがなく、また変質・劣化することもないため、放射線滅菌が必要な医療器具の材料として特に好適に用いることができる。

特許出願人 テルモ株式会社

代理人 弁理士 岩 出 昌 利

特開平2-305834 (6)

手続補正書

5. 補正命令の日付

平成2年6月29日

平成2年6月29日

特許庁長官 吉田 文敏 殿



6. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄

1. 事件の表示

平成1年特許願第62989号

7. 補正の内容

明細書の発明の名称を「耐放射線性ポリブタジエン組成物」

2. 発明の名称

に補正する。

耐放射線性ポリブタジエン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

名称 テルモ株式会社

代表取締役 戸澤 三雄

4. 代理人

居所 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

テルモ株式会社内 特許部

☎ 03(374)8157

氏名 弁護士 (9634) 岩田 昌利

